

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 440 085**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 78 30593**

⑭

Accumulateur au plomb.

⑮

Classification internationale. (Int. Cl 3) H 01 M 4/38, 10/08.

⑯

Date de dépôt ..... 27 octobre 1978, à 15 h 8 mn.

⑰

⑱

⑲

Priorité revendiquée :

⑳

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande .....

B.O.P.I. - «Listes» n. 21 du 23-5-1980.

㉑

Déposant : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE. Société anonyme, résident en  
France.

㉒

Invention de : Bernard Chenaux et Robert Gadessaud.

㉓

Titulaire : Idem ㉑

㉔

Mandataire : Pierre Belloc.

La présente invention concerne un accumulateur au plomb.

On sait que dans les accumulateurs au plomb on incorpore dans la grille des électrodes une certaine quantité d'antimoine dans le but d'améliorer notamment leur coulage lors de leur préparation, ainsi que les contacts  
5 entre la grille et la matière active de l'électrode.

Or, au cours du fonctionnement de l'accumulateur, l'antimoine de l'électrode positive passe en solution dans l'électrolyte sous forme d'ions antimonyle  $Sb O^+$  qui viennent se décharger sur l'électrode négative en formant des dépôts d'antimoine métallique. De tels dépôts engendrent un certain  
10 nombre d'inconvénients.

En particulier ces dépôts provoquent une recharge incomplète de l'accumulateur tout en favorisant d'importants dégagements d'hydrogène, pouvant entraîner des risques d'explosion.

En outre, il se produit également des dégagements d'hydrogène stibié  $Sb H_3$   
15 dont les propriétés toxiques peuvent provoquer des accidents graves surtout lorsque les accumulateurs sont disposés dans des atmosphères confinées.

On a donc pensé à mettre en oeuvre entre les électrodes, des membranes séparatrices imperméables aux ions  $Sb O^+$ ; mais de telles membranes entraînent une augmentation notable de la résistance interne de l'accumulateur incompatible avec un fonctionnement satisfaisant de ce dernier.  
20

La Demanderesse s'est donc efforcée de mettre au point une membrane séparatrice apte à éviter la migration des ions  $Sb O^+$  vers l'électrode négative, tout en présentant une résistance électrique compatible avec un fonctionnement optimal de l'accumulateur, et pouvant bien entendu résister à l'agressivité  
25 de l'acide sulfurique de l'électrolyte.

L'invention a donc pour but un accumulateur du type comportant une électrode positive et une électrode négative immergées dans un électrolyte formé d'une solution d'acide sulfurique, ces électrodes comprenant une grille confectionnée en plomb allié à de l'antimoine, ladite grille étant enrobée  
30 dans une matière active, caractérisé par le fait que ledit accumulateur comporte une membrane séparatrice disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative, cette membrane comportant une résine chélatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux, la chaîne de la résine précitée comprenant des groupements fonctionnels amino-phosphonique, aptes à capter  
35 tout ou partie de l'antimoine passant en solution dans ledit électrolyte.

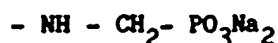
D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent de la description qui suit donnée en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 représente très schématiquement un accumulateur, selon l'invention.

La figure 2 représente également de façon très schématique une variante d'un accumulateur selon l'invention.

On a représenté figure 1 un accumulateur comportant un bac 1 renfermant un électrolyte 2 constitué d'une solution d'acide sulfurique. La référence 3 désigne l'électrode positive, l'électrode négative étant repérée en 4, ces électrodes comportant une grille en plomb allié à de l'antimoine comme précédemment indiqué.

Conformément à l'invention, on dispose au voisinage immédiat de l'électrode négative 4 une membrane 5 comportant une résine chelatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux et dont la chaîne comprend des groupements fonctionnels amino-phosphoniques dont la formule est telle que ci-après :



Il faut noter que la membrane 5 doit être disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative 4 et donc éloignée de l'électrode positive 3, car elle risquerait de s'oxyder au niveau de cette dernière et de ce fait d'être rapidement détruite.

Ladite membrane 5 peut comprendre outre la résine, un produit de consolidation, notamment un matériau plastique le polytétrafluoréthylène (PTFE) à titre d'exemple, pouvant être fritté ou non fritté, ou également du polyéthylène ou du chlorure de polyvinyle.

Une telle membrane est donc apte à freiner le transfert de l'antimoine vers la négative par formation de complexe, par effet de filtration (type tamis moléculaire) ou par toute autre réaction pouvant intervenir entre la membrane 5 et les ions antimonyles.

On va donner ci-dessous un exemple de réalisation d'une telle membrane.

Dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique, on introduit 50 gr de résine pulvérulente et sèche telle que la résine vendue sous la marque Duolite ES 467 par la Société DIA-PROSIM et 5 à 15% en poids d'un produit poropore tel que le sulfate de sodium.

On ajoute alors 2 à 10% en poids d'une émulsion de PTFE.

On mélange soigneusement ces divers composants jusqu'à obtention d'une pâte consistante que l'on lamine de façon à obtenir le séparateur 5. On sèche ensuite afin d'éliminer l'alcool.

La figure 2 représente une variante de réalisation d'un accumulateur selon l'invention.

Cet accumulateur comporte les mêmes composants que précédemment, et en particulier la membrane 5 au voisinage de l'électrode négative 4. Mais de plus on a disposé entre la membrane 5 et l'électrode positive 3 une membrane 6 sélective vis-à-vis des ions antimonyles et confectionnée par exemple en acide

polyacrylique.

Cette membrane 6 présente une résistance électrique aussi faible que possible, par exemple de l'ordre de quelques dixièmes d'ohm/cm<sup>2</sup> pour limiter l'accroissement de la résistance interne.

5 Un tel mode de réalisation est avantageusement mis en oeuvre dans le cas où les électrodes renferment des taux d'antimoine relativement élevés, par exemple de l'ordre de 6%.

On comprend donc que le transfert des ions antimonyles est freiné en partie par ladite membrane 6, tout ou partie de la fraction restante  
10 étant stoppé par la membrane 5.

L'invention a également pour objet, les batteries réalisées à partir des accumulateurs décrits dans ce qui précède.

L'invention est avantageusement mise en oeuvre dans les batteries destinées à fonctionner dans des atmosphères confinées, par exemple dans  
15 les submersibles, les batteries de secours d'immeubles, les standards téléphoniques et dans les batteries de démarrage à maintenance réduite.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

## REVENDEICATIONS

- 1) Accumulateur du type comportant une électrode positive et une électrode négative immergées dans un électrolyte formé d'une solution d'acide sulfurique, ces électrodes comprenant une grille confectionnée en plomb allié à de l'antimoine, ladite grille étant enrobée dans une matière active, caractérisé par le fait que ledit accumulateur comporte une membrane séparatrice disposée au voisinage immédiat de l'électrode négative, cette membrane comportant une résine chelatante dont le squelette est du type polystyrénique macroporeux, la chaîne de la résine précitée comprenant des groupements fonctionnels amino-phosphonique, aptes à capter tout ou partie de l'antimoine passant en solution dans ledit électrolyte.
- 2) Accumulateur selon la revendication 1 caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une deuxième membrane disposée entre ladite membrane séparatrice et l'électrode positive.
- 3) Accumulateur selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par le fait que ladite membrane séparatrice comporte en outre un produit de consolidation, notamment un matériau plastique.
- 4) Accumulateur selon la revendication 3 caractérisé par le fait que ledit matériau plastique est choisi dans le groupe comportant le polytétrafluorethylène, le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle.
- 5) Accumulateur selon la revendication 2 caractérisé par le fait que ladite deuxième membrane est confectionnée en acide polyacrylique.
- 6) Batterie d'accumulateurs formée d'accumulateurs selon l'une des revendications précédentes.

FIG. 1

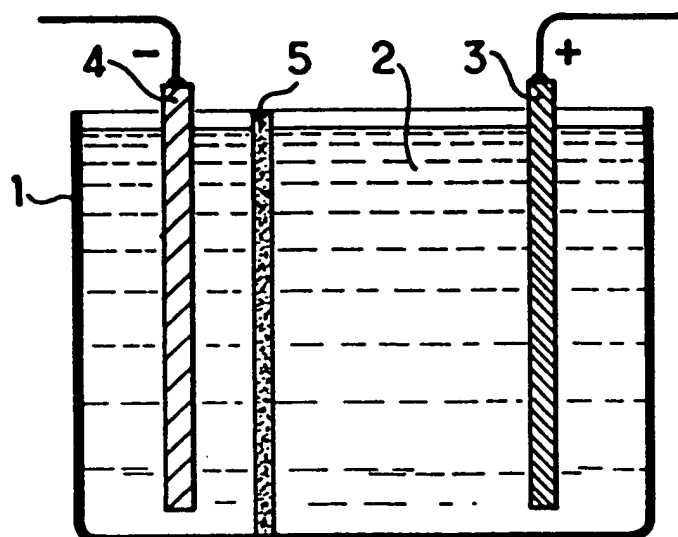


FIG. 2

